

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-247731

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.Cl.

D01F 9/14
C01B 31/04
C01B 31/08

(21)Application number : 04-050848

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 09.03.1992

(72)Inventor : YAMAMOTO IWAO
WATANABE KENJI
TAJIRI TOSHIYUKI

(54) FIBROUS ACTIVATED CARBON AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide fibrous activated carbon having high performance, high crystallinity and high specific surface area.

CONSTITUTION: The objective fibrous activated carbon can be obtained by melt spinning of pitch containing ≥ 50 vol.% of optically anisotropic phase. This activated carbon has: specific surface area determined by BET technique: $\geq 1000\text{m}^2/\text{g}$ and hydrogen atom content: $\leq 0.5\text{wt.}\%$. Specifically, this carbon fiber can be produced by the following process: the above-mentioned pitch is put to melt spinning and then baked into baked fibers, which are, in turn, incorporated with a chemical followed by reaction at 300 1800°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3149504

[Date of registration] 19.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-005214

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.04.2000

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247731

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|----|--------|
| D 0 1 F 9/14 | 5 1 2 | 7199-3B | | |
| C 0 1 B 31/04 | 1 0 1 A | | | |
| 31/08 | A | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)

| | | | |
|----------|----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-50848 | (71)出願人 | 000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)3月9日 | (72)発明者 | 山本 巖 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 | 渡辺 賢治 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 | 田尻 敏之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 長谷川 一 (外1名) |

(54)【発明の名称】 繊維状活性炭とその製造方法

(57)【要約】

【目的】高性能、高結晶性、高比表面積の繊維状活性炭を提供すること。

【構成】光学異方性相を50体積%以上含有するビッチを熔融紡糸して製造される繊維状活性炭であって、BET法による比表面積が1000m²/g以上であり、かつ水素元素の含有量が、0.5重量%以下であることを特徴とする繊維状活性炭及び光学異方性相を50体積%以上含有するビッチを熔融紡糸して焼成して得た焼成繊維に薬剤を添加し、300~1800℃の温度で反応させて繊維状活性炭を得ることを特徴とする繊維状活性炭の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学異方性相を50体積%以上含有するピッチを熔融紡糸して製造される繊維状活性炭であって、BET法による比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ水素元素の含有量が0.5重量%以下であることを特徴とする繊維状活性炭。

【請求項2】 BET法による比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ細孔直径20Å以上の細孔容量が $0.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である請求項1記載の繊維状活性炭。

【請求項3】 光学異方性相を50体積%以上含有するピッチを熔融紡糸して焼成して得た焼成繊維に薬剤を添加し、 $300\sim 1800^\circ\text{C}$ の温度で反応させて繊維状活性炭を得ることを特徴とする繊維状活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高比表面積を有する繊維状活性炭及びその製造方法に関するものであり、従来のものと異なり高結晶性の炭素質から成っており導電性を必要とする電子、電池材料に適するものである。

【0002】

【従来の技術】高比表面積を有する活性炭は、これまでにガス吸着剤、水処理剤、触媒など主に化学材料として用いられてきたが、炭素材料が比較的導電性に優れていることから電池材料や電子部品材料のようなエレクトロニクス材料として注目されつつある。更に小さな電極部材で、活性炭の性能を十分に発揮させる為に、繊維状の活性炭からなるフェルト状の布の形態にして用いられることが一般的であってフェノール、レーヨン、ポリアクリロニトリル系の原料から製造した活性炭繊維を用いていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの原料はいずれも難黒鉛化性の材料であって、通常の方法で焼成して製造した炭素化合物は、黒鉛結晶が十分発達することが難しく、活性炭素繊維中の黒鉛化度はいたって低く、水素元素や、特にポリアクリロニトリルの場合には窒素元素が残有しており、通常水素元素含有量が0.6重量%以上は含まれている。この為に電子部品や電池材料に用いるには導電性の点で改良することが望まれていた。つまり、高比表面積を有する繊維状の活性炭であって、高結晶性の炭素質物質からなり、炭素元素含有量が多く水素元素や、窒素元素をほとんど含まないものが望まれていた。又、一方、高結晶性の炭素質物質になることが従来からよく知られている光学異方性のピッチいわゆるメソフェーズピッチから高比表面積の繊維状活性炭の製造に成功した例は従来なく、せいぜい比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ の例（公開特許公報昭61-34225号）や比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ のものを製造し得ても、光学的

に等方性のピッチに紡糸ノズルで複合化して、複合化分割0.5と、繊維全体が高結晶性のものとなる繊維状活性炭にはなりえなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は、鋭意検討の結果、かかる課題が、光学異方質のピッチから紡糸して焼成した焼成繊維を特定の方法で処理することにより解決されることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、高結晶性、高比表面積の活性炭を提供することであり、かかる目的は、光学異方性相を50体積%以上含有するピッチを熔融紡糸して製造される繊維状活性炭であってBET法による比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、かつ水素元素の含有量が0.5重量%以下であることを特徴とする繊維状活性炭、及び光学異方性相を50体積%以上含有するピッチを熔融紡糸して焼成して得た焼成繊維に薬剤を添加し、 $300\sim 1800^\circ\text{C}$ の温度で反応させて繊維状活性炭素を得ることを特徴とする繊維状活性炭の製造方法、により達成される。

【0005】以下、本発明をより詳細に説明する。ここで用いる光学異方性相を含有するピッチは、炭素質原料を出発物質として製造する。例えば、石炭系のコールタール、コールタールピッチ、石炭液化物、石油系の重質油、ピッチ、石油樹脂の熱重縮合反応生成物、ナフタレンやアントラセンの触媒反応による重合反応生成物さらに低分子芳香族化合物のホルマリン架橋樹脂等が挙げられる。これらの炭素質原料にはフリーカーボン、未溶解石炭、灰分、触媒等の不純物が含まれているが、これらの不純物は、濾過、遠心分離、あるいは溶剤を使用する静置沈降分離等の周知の方法であらかじめ除去しておくことが望ましい。

【0006】一般的には本発明の特徴を具備するピッチの製造法では前述の炭素質の出発物質を通常 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $380\sim 450^\circ\text{C}$ で、2分から50時間、好ましくは5分から5時間、窒素、アルゴン、水蒸気等の不活性ガス雰囲気下、あるいは、吹き込み下に加熱処理する。又更に必要に応じた処理を行ないピッチを製造する。この様にして得られた紡糸ピッチから製造したピッチ繊維は酸化性雰囲気下で不融化を目的に焼成して不融化繊維を得る不融化条件は $150^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ の温度条件で5分～120時間、好ましくは20分～10時間で行なう。

【0007】次いで必要に応じて窒素ガス、アルゴンガスの様な不活性ガス雰囲気下 $400^\circ\text{C}\sim 2000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $400^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度で炭化処理して炭化繊維を得る。さらに必要に応じて $1500\sim 3000^\circ\text{C}$ の温度で焼成して黒鉛結晶の発達した黒鉛繊維を得る。次に、上述の様な方法で製造した不融化繊維、炭化繊維、黒鉛繊維いずれかを好ましくは不融化繊維又は $400^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ で不活性ガス雰囲気下焼成した炭化

繊維、より好ましくは不融化処理を300℃以上の温度条件が100～200℃から一定の昇温速度で行った不融化繊維、又はその後400～800℃で不活性ガス雰囲気下焼成した炭化繊維に、薬剤を、焼成繊維に対し、0.01～50重量部、好ましくは1～20重量部添加し300℃～1800℃好ましくは400℃～1000℃の温度で、1分～50時間好ましくは10分～10時間処理して賦活する。用いる薬剤としてはKOH、NaOH、CsOH等のアルカリ金属水酸化物、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Ba(OH)₂、等のアルカリ土類金属水酸化物、ZnCl₂、CaCl₂等の金属塩化物、H₂SO₄、H₃PO₄等の酸、K₂S、K₂SO₄等のカリウム塩を単独又は2種以上混合して用いる。好ましくはアルカリ金属の水酸化物を用いる。

【0008】薬剤処理する時の雰囲気は窒素、アルゴン、ヘリウムの様な不活性ガスを用いることが一般的であるが、アルカリ金属の水酸化物を薬剤とする場合に賦活処理中に副生するアルカリ金属を再生し、発火等の異常反応を防止する為に、処理中又は処理後半以降水蒸気等の酸化性のガスを混入することがある。薬剤で処理する反応条件は、通常ビッチ焼成繊維に対する薬剤の量比、処理温度、処理時間を調節して行うことが出来るが、これらの反応条件を厳しくする方向つまり、薬剤の量比、温度、時間を大きくすると細孔容量、比表面積が例えば2000m²/g以上と大きくなり、とくに、細孔直径20Å以上の細孔容量を例えば0.4cm³/g以上増加しうる。細孔直径20Å以上の細孔は、特に大きな分子サイズのものの吸着に有効な細孔であり、有機分子、無機分子のイオンの吸着に適しており、電池用電極等に好適なものが製造出来る。薬剤処理終了後、水洗等の洗浄を行ない、残有する薬剤を除去し、必要に応じて乾燥して、高比表面積のビッチ繊維状活性炭を製造する。

【0009】

【発明の効果】本発明によれば、従来高比表面積の繊維状活性炭にはなり得ないとされてきた光学異方質のビッチ（メソフェーズビッチ）を使用して高性能、高結晶性の繊維状活性炭を得られる。以下本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

【0010】

【実施例】

実施例1 コールタールビッチより軟化点300℃かつ偏光顕微鏡下で観察した光学的異方性割合が95%の紡糸

ビッチを調製した。これをノズル径0.1mm、孔約4000の紡糸口金を用い、口金温度330℃で熔融紡糸し、得られた糸径12μmのビッチ繊維にシリコン系の油剤を付着させ集束した。このビッチ繊維を室温からゆっくり310℃まで空気中で昇温し、焼成し、不融化繊維を得た。更に、この不融化繊維を窒素ガス中545℃で炭化し、炭素繊維を得た。この炭素繊維10gにKOH 40g、水20ml、エチルアルコール 20mlを加え、超音波で振とうした。

- 10 【0011】このあと、ロータリーエバポレーターで、水とエチルアルコールを留去し、さらに120℃で一昼夜乾燥した。これを黒鉛のルツボに入れ窒素ガス気流下電気炉中で400℃から2℃/分で800℃まで昇温し、2時間800℃で保持してKOHによる賦活処理を行った。反応終了後、室温まで冷却し、水蒸気を反応生成的にさらし、さらにこのあと水を125ml加え副生したアルカリ金属を処理し無害化し、さらに3回125mlの水で、KOHを洗浄除去した。さらに5%塩酸80mlで洗浄し、微量残るKOHを洗浄除去した。
- 20 このあと塩酸を除去する目的で水、エチルアルコールで反応生成的繊維状活性炭を洗浄し、最後に120℃で一昼夜乾燥した。得られた繊維状活性炭は5.6grであり、これをBET法で測定した比表面積は2560m²/g、全細孔容積は1.155cc/g、細孔径20Å以上の細孔容積は0.173cc/g、元素分析では水素元素は0.3重量%以下、であった。

【0012】実施例2

- 炭素繊維10gにKOH 70g、水20ml、エチルアルコール20mlを加えた以外は実施例1と同様に処理して繊維状活性炭3.4grを得た。これをBET法で測定した比表面積は2500m²/g、全細孔容積は1.251cc/g、細孔径30Å以上の細孔容積は0.470cc/g、元素分析では水素元素は0.3重量%以下であった。

実施例3

- 実施例1で製造した繊維状活性炭を窒素ガス雰囲気中で800℃、2時間焼成した。このものの元素分析は、炭素元素95.4重量%、水素、窒素元素は0.3重量%以下であった。さらにこれをアルゴン雰囲気中で2800℃で30分間焼成し、粉末X線法で調べたところ黒鉛結晶の生成が見られ、黒鉛面間隔であるd₀₀₂は3.39Å、黒鉛結晶子の厚さL_cは120Åであった。

して粒子寸法分布を決定した。結果を第3表に示す。

第3表

| ふるい画分 | 試験 C | 試験 D |
|----------------|------|------|
| > 1000 μ | 4% | - |
| 710-1000 μ | 13% | - |
| 300-710 μ | 73% | 5% |
| < 300 μ | 10% | 95% |

比較試験 D

使用する無煙炭の4倍重量とする所定量のKOHペレットを使用する以外は同様にして試験Cを繰り返した。他の結果を第3表に示す。

第3表は、炭素粒子の相当な崩壊が起ったことを示す。他の実験で使ったのと同様の加熱速度を使用したならばより顕著な崩壊がもたらされ得ることに注意すべきである。

手続補正書方式

昭和63年11月14日

特許庁長官 吉田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第257421号

2. 発明の名称

大表面積炭素繊維の製造

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 英国、イーシー2ワイ 9ビュー、ロンドン、ムーア レーン、ブリクニック ハウス (照番地)

名称 ザ ブリテイッシュ ビトロリアム コンパニー
ビー、エル、シー、

代表者 リチャード ディビッド クラック

(国籍) (英 国)

4. 代理人

郵便番号 107-91
住所 東京都港区北青山2丁目7番22号鈴木ビル
電話 東京 (404) 5768・5769番
(郵送先: 東京都港区赤坂郵便局私書箱第75号)

氏名 (6401) 弁護士 浜田 治 雄

5. 補正の対象

(1) 明細書
(2) 優先権証明書 (原本および訳文)

6. 補正の内容

(1) タイプ浄書明細書別紙添付 (内容に差異ありません。)
(2) 別紙添付

特許庁

63.11.14